

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-043318

(43)Date of publication of application : 23.02.1993

(51)Int.Cl. C04B 35/52
C01B 31/02

(21)Application number : 03-223575 (71)Applicant : IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing : 09.08.1991 (72)Inventor : OBARA YASUHIRO

(54) COMPOSITION FOR CARBONACEOUS FORM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a high-density composition suitable for producing high-density carbonaceous forms of high mechanical strength, e.g. carbonaceous electrodes.

CONSTITUTION: The objective composition can be obtained by incorporating (A) a caking agent in (B) raw pitch coke powder 1-250 μm in mean particle size containing 5-20wt.% of volatiles, or (C) a mixture of the component B and calcinated coke, artificial graphite and/or carbon black each 10-250 μm in mean particle size.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.05.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.09.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

This Page Blank (uspto)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-43318

(43)公開日 平成5年(1993)2月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/52	A	7310-4G		
C 0 1 B 31/02	1 0 1 A	7003-4G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号	特願平3-223575	(71)出願人 000000158 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
(22)出願日	平成3年(1991)8月9日	(72)発明者 小原 康博 岐阜県大垣市神田町二丁目1番地イビデン 株式会社内 (74)代理人 弁理士 田中 宏 (外1名)

(54)【発明の名称】 炭素成形体用組成物

(57)【要約】

【目的】 本発明は、高密度且つ高強度を有する炭素成形体、例えば炭素電極を製造するに適した炭素成形用組成物に関する。

【構成】 平均粒直径1～250μmで揮発分5～20重量%の生ピッチコークス粉体単味に、又は、この生ピッチコークス粉体と平均粒直径10～250μmのか焼コークス、人造黒鉛、カーボンブラックの単味あるいはこれらの混合物に粘結剤を添加した炭素成形体用組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒直径 $1\sim250\mu\text{m}$ で揮発分 $5\sim20$ 重量%の生ピッチコーカス粉体単味に、又は、該生ピッチコーカス粉体と平均粒直径 $10\sim250\mu\text{m}$ のか焼コーカス、人造黒鉛、カーボンブラックの単味あるいはこれらを混合した炭素骨材とからなる混合物に粘結剤を添加してなる炭素成形体用組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は高密度且つ高強度の炭素材、例えば、炭素電極を製造するための炭素成形体用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 炭素成形体は、炭素骨材（フィラー）に粘結剤を添加、成型、焼成したもので、炭素電極を始めとして、耐火物、電気ブラシなどの種々の成形体が製造されている。そして、従来、炭素材の骨材（フィラー）としては、人造黒鉛、か焼コーカスおよびそれらにカーボンブラックを配合したものが主として使用されてきた。しかしながら、人造黒鉛、か焼コーカスを主体とした炭素成形体は、それら骨材と粘結剤との結合に限界があり、十分な強度が得られず、電極材として用いて、それから得られる炭素電極の消耗率も大きいという欠点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明者は、上記の欠点を改良するため種々検討した結果、炭素電極の消耗率を低くできる炭素成形体は緻密で高強度であるほど効果的であるという知見を見出し、この知見に基づいて高密度且つ高強度の炭素電極を得べく研究開発を行った結果、生ピッチコーカスの焼成時における揮発分散逸による大きな収縮を伴う炭素化、および、粘結剤と骨材との相溶性、か焼コーカスや黒鉛粉などの焼成安定性に着目して種々の配合について検討し、平均粒直径 $1\sim250\mu\text{m}$ で揮発分 $5\sim20$ 重量%の生ピッチコーカスの粉体単味、或は、該生ピッチコーカスに平均粒直径 $10\sim250\mu\text{m}$ のか焼コーカス、人造黒鉛などの炭素骨材とからなる混合物にコールタールピッチ、石油ピッチあるいはフェノール樹脂、フラン樹脂、ポリエチレン樹脂などの合成樹脂粘結剤を添加した組成物から得た炭素成形体は高強度且つ高密度であることを見出し本発明を完成したもので、本発明の目的は高密度且つ高強度の炭素成形体、例えば、炭素電極を製造するための炭素成形体用組成物を提供するにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨は、平均粒直径 $1\sim250\mu\text{m}$ で揮発分 $5\sim20$ 重量%の生ピッチコーカス粉体単味に、又は、該生ピッチコーカス粉体と平均粒直径 $10\sim250\mu\text{m}$ のか焼コーカス、人造黒鉛、カーボンブラックの単味あるいはこれらを混合した

炭素骨材とからなる混合物に粘結剤を添加してなる炭素成形体用組成物である。

【0005】 即ち、本発明は、上記の特定の性状を有する生ピッチコーカス粉体若しくはこれと特定の寸法を有する炭素骨材とからなる混合物を使用することによって、生ピッチコーカスの焼成時における揮発分散逸による適度な収縮、および粘結剤との相容性をよくし、同時にか焼コーカスや人造黒鉛等の焼成安定性が加味され、その結果、本発明の組成物を混練し、粉碎し成形し、焼成させ、さらに必要に応じて黒鉛化する通常の炭素電極の製造工程にしたがって製造した場合、高強度且つ高密度の炭素電極を容易に得ることに成功したのである。

【0006】 本発明についてさらに詳細に説明する。本発明で使用する生ピッチコーカスは、石炭の高温乾留により回収されたコールタールをディレードコーラーによりコーカス化温度（約 $300\sim500^\circ\text{C}$ ）に加熱して製造されるもので、灰分含量が少なく、芳香族の炭素化合物に富んでおり、黒鉛構造を形成する物質として好ましい。

【0007】 本発明では該生ピッチコーカスの平均粒直径が、 $1\sim250\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim45\mu\text{m}$ の物を使用する。生ピッチコーカスの平均粒直径の値を $1\mu\text{m}$ 以上にする理由は、サブミクロンになると成形原料をプレスする際、原料に含まれる空気のほとんどが成形体内にじ込められ、その後の焼成過程で空気圧による部分的応力集中が発生するので、それを避けるためである。又、 $250\mu\text{m}$ 以下とする理由は、これ以上になると組織の均一な収縮が阻害され、高密度で高強度のものが得られなくなるからである。

【0008】 また、本発明において使用する生ピッチコーカスの揮発分は、焼成後の炭素電極に重要な作用効果を示す。即ち、生ピッチコーカスの焼成中の揮発分の散逸等による大巾な収縮現象があつて初めて炭素骨材と粘結剤との相容作用が発揮され、粘結剤のみによる収縮現象に期待していた従来の炭素材にくらべ高密度、高強度化をさらに確実なものにできるのである。そのため生ピッチコーカスの焼成中の揮発分が大きい方が好ましいのであるが、生ピッチコーカスの揮発分を 20 重量%以上にすると適正な焼成条件を設定することが困難となって、焼成クラックの発生する割合が急激に高くなり、 5 重量%以下にすると焼成条件範囲は広くなるが、収縮量が十分でなく期待した高密度、高強度化が困難となる。したがって、本発明においては、揮発分を $5\sim20$ 重量%、好ましくは 10 重量%～ 15 重量%とすることによって安定的に目的とする高密度、かつ、高強度の炭素材を得ることができる。

【0009】 本発明で使用する粘結剤は、通常、炭素材を成型するに使用する粘結剤であれば良く、コールタールピッチ、石油ピッチあるいはフェノール樹脂、フラン樹脂、ポリエチレン樹脂などの合成樹脂粘結剤等、特に

限定されないが、石炭を高温乾留して得たコールタールを粘結剤用に調整したコールタールピッチが好ましい。すなわち、石炭を高温乾留すると、灰分の大半は石炭コークスに残り、回収されたコールタールには灰分は殆ど含有されない。従って、これを粘結剤用に調整したコールタールピッチは、低灰分であり、かつ、黒鉛構造を形成する物質として好ましい芳香族の炭素化合物に富んでいるからである。

【0010】また、コールタールから得られたコークスは、カルサイナーによりか焼され、か焼ピッチコークスとするものである。したがって、コールタールピッチ、生ピッチコークス、か焼ピッチコークスはともに非常に似通った構造を示す。

【0011】生ピッチコークスとか焼ピッチコークスにコールタールピッチを添加混合する加熱混合の過程において、両コークス微粒子とバインダーピッチの境界面でのなじみは、芳香族系炭素化合物の含有率の低い生石油コークスの場合に比較し、非常によくなる。つまり、生ピッチコークス中の芳香族系炭素化合物などが、混練中あるいは焼成時に留出し、すなわち相容が起こり、各粒子の境界面における結合は強固なものとなり、高強度化には一定の効果はあるが、焼成しやすさやポア分布の点で副作用の大きいコールタールピッチの添加量を減少しても、高密度、高強度の炭素成形体が得られるものと考えられる。

【0012】更に、本発明においては、必要に応じ平均粒直径 $10\sim250\mu m$ の炭素骨材を添加しても良い。炭素骨材としてはか焼コークル、人造黒鉛、カーボンブラックなどの単味あるいはこれらを混合したものであり、その平均粒直径は $10\sim250\mu m$ 、好ましくは $10\sim120\mu m$ の範囲のものである。平均粒直径は $10\mu m$ 以下のものは粘結剤の添加量を急激に増やす必要があり、また、 $250\mu m$ 以上のものでは組織の均一な収縮が担保されず好ましくない。

【0013】(作用)以下、本発明の炭素骨材と粘結剤との相容性についてさらに詳しく考察してみる。すなわち、従来から炭素骨材と粘結剤の結合作用の程度を測る目安としてコールタールピッチなどの粘結剤中に含まれる芳香族炭素化合物である β レジンと称する値が採用されており、具体的には粘結剤の有する β レジンの含有率で最終的な炭素成形体の諸物性を大まかに予想することが行われていた。しかし、それはあくまでもコールタールピッチ等の粘結剤の範囲を出るものではなかった。

【0014】 β レジンとはピッチ類に含有される複雑で多種類の有機化合物であって、その正確な化学構造はいまだに特定できていない。しかし、定性的には少なくとも芳香族系炭素化合物を主体とするものであってベンゼンによって抽出されない、いわゆるベンゼン不溶分(B_I)のパーセントからキノリンによって抽出されない、いわゆるキノリン不溶分(Q_I)のパーセントの差で

数値化されるものである。

【0015】従来からの炭素成形体はコールタールピッチ等の粘結剤のみの芳香族炭素化合物による高炭素収率化の作用効果のみを追求して炭素成形体の高密度化、高強度化を図ってきた。従って、骨材として約 $1300\sim1400^{\circ}C$ で処理されたか焼ピッチコークスのみを用いてもすでに芳香族炭素化合物はコークス化の中で分解されてその効果は期待できない。

【0016】しかし、約 $300^{\circ}C\sim500^{\circ}C$ で処理された生ピッチコークスを骨材として用いると、たとえばコールタールピッチに含有される芳香族炭素化合物(β レジン)とフィラーとしての生ピッチコークス中に含有される芳香族炭素化合物(β レジン)が約 $200^{\circ}C\sim300^{\circ}C$ で混練される過程で、あるいは約 $1000^{\circ}C$ 近辺まで加熱する焼成過程でその骨材-粘結剤界面において芳香族炭素化合物同志が相互に重縮合反応を起こし一体化し巨大芳香族分子の生成を経て炭素化する。この一連の過程が相容の意味である。このことによって、最終処理で六角網目結合の層状構造をとる黒鉛構造をとりやすい前駆状態をつくり出す事ができる。

【0017】この結果、従来からのか焼コークス粘結剤系の炭素成形体や脂肪族炭素化合物の比較的多い生石油コークス粘結剤系の炭素成形体に比べ、骨材と粘結剤部分の界面結合の強固な高密度、高強度の炭素成形体が得られるのである。

【0018】本発明の成形体用組成物から得られる炭素電極は、放電加工用、ガウジング用、プラスチック用、映画用、照明用および医療用などの各種用途に利用できるものである。

【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

実施例1

平均粒直径 $1\mu m$ で揮発分6重量%の生ピッチコークス100重量部にコールタールピッチ29重量部を添加し、ニーダー中 $210^{\circ}C$ で2時間加熱混練した。この混練物を常法により押出し、成形し、黒鉛化して電極材を得た。このようにして得られた電極材の見掛け比重、抵抗力、電気比抵抗を求めた。又、このようにして得られた電極材を用いて外径 $20mm$ 、内径 $5mm$ の放電加工用炭素電極を作成し、放電加工試験を行って電極の長さ消耗率(%)を測定した。

【0020】放電加工条件は電極極性+、放電ピーク電流 $5A$ 、オンパルス幅= $60\mu sec$ 、オフパルス幅= $60\mu sec$ 、放電加工油は電極中心から $0.05Kg/cm^2$ の圧力で噴出させ、被加工物のSKD-11を $1mm$ 加工した。この他に、得られた電極材を用いて直径 $8mm$ のガウジング用電極を作成しガウジング試験を行い、比較例に示す電極材で得られたガウジング電極の長さ消耗率を 100% とした場合の長さ消耗率(%)を測定した。試験条件は電流 $300A$ 、ガウジングスピー

ド900mm/minにより鉄母材を溝深さ5mm、溝巾10mmに加工した。得られた測定値を表1に示す。

【0021】実施例2

平均粒直径20μmで揮発分12重量%の生ピッチコードクス100重量部にコールタールピッチ22重量部を添加して実施例1と同様に電極材を得て、同じように各種特性を測定した。その値を表1に示す。

【0022】実施例3

平均粒直径250μmで揮発分10重量%の生ピッチコードクス100重量部にコールタールピッチ20重量部を添加して実施例1と同様に電極材を得て、同じように各種特性を測定した。その値を表1に示す。

【0023】実施例4

平均粒直径2μmで揮発分10重量%の生ピッチコードクス65重量部に平均粒直径2μmのピッチコードクス35重量部を加えた配合物にコールタールピッチ35重量部を添加して実施例1と同様に電極材を得て、同じように各種特性を測定した。その値を表1に示す。

【0024】実施例5

平均粒直径20μmで揮発分15重量%の生ピッチコードクス65重量部に平均粒直径20μmのピッチコードクス35重量部を加えた配合物にコールタールピッチ30重

特性値表

	見掛比重	抗折力 kg/cm ²	電気比抵抗 (μΩcm)	放電加工 消耗率 (%)	ガウジング 消耗率 (%)
実施例1	1.88	1090	950	0.21	70
実施例2	1.82	820	1100	0.39	80
実施例3	1.77	710	1190	0.55	85
実施例4	1.85	900	1050	0.30	75
実施例5	1.80	770	1100	0.40	85
実施例6	1.78	700	1160	0.68	86
実施例7	1.80	800	1000	0.50	82
比較例	1.73	470	1270	3.79	100

【0029】

【発明の効果】以上の結果から明らかなように、本発明の組成物から得られた電極材用炭素材は生ピッチコードクスに特有の芳香族系炭素化合物とコールタールピッチ等の粘結剤の界面における重縮合反応によってフィラー間の接合強度が飛躍的に向上したものと考えられ、同時に生コードクスに特有の焼成時における揮発分散逸による收

量部を添加して実施例1と同様に電極材を得て、同じように各種特性を測定した。その値を表1に示す。

【0025】実施例6

平均粒直径110μmで揮発分20重量%の生ピッチコードクス30重量部に平均粒直径110μmのピッチコードクス70重量部を加えた配合物にコールタールピッチ37重量部を添加して実施例1と同様に電極材を得て、同じように各種特性を測定した。その値を表1に示す。

【0026】実施例7

平均粒直径2μmで揮発分10重量%の生ピッチコードクス15重量部に平均粒直径2μmのピッチコードクス70重量部とカーボンブラック15重量部を加えた配合物にコールタールピッチ40重量部を添加して実施例1と同様に電極材を得て、同じように各種特性を測定した。その値を表1に示す。

【0027】比較例

平均粒直径20μmのピッチコードクス100重量部にコールタールピッチ60重量部を添加して実施例1と同様に電極材を得て、同じように各種特性を測定した。その値を表1に示す。

【0028】

【表1】

縮作用によって見掛け比重が大きくなり、高強度の電極材が得られた。

【0030】この結果、従来の放電加工用炭素電極やガウジング用電極などにくらべるかに消耗しにくい放電加工用炭素電極やガウジング用電極などを得ることができたものである。